

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
28 December 2000 (28.12.2000)

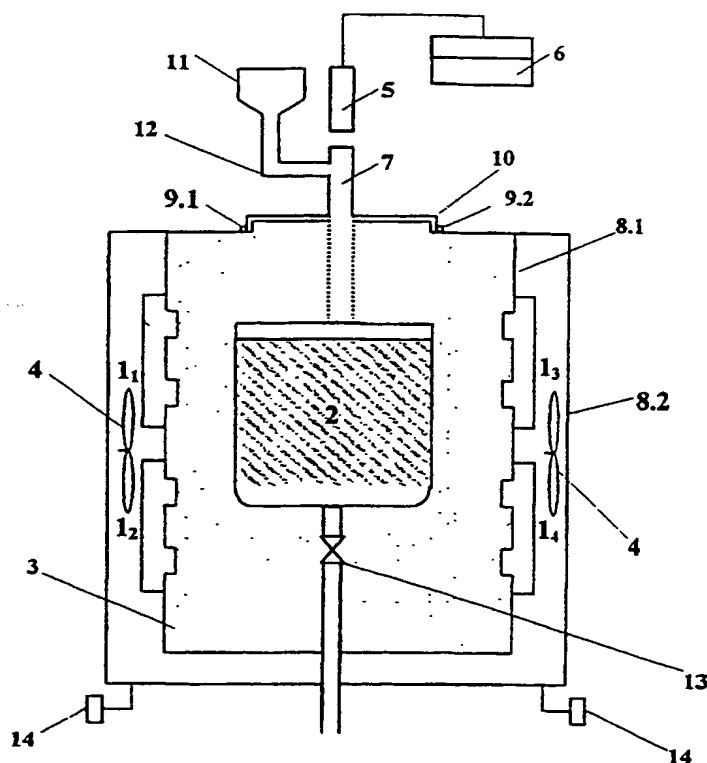
PCT

(10) International Publication Number
WO 00/78684 A1

- (51) International Patent Classification⁷: C03B 5/02, C03C 1/00
- (21) International Application Number: PCT/CZ00/00042
- (22) International Filing Date: 12 June 2000 (12.06.2000)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
PV 1999-2185 17 June 1999 (17.06.1999) CZ
PV 2000-968 17 March 2000 (17.03.2000) CZ
PV 2000-1935 25 May 2000 (25.05.2000) CZ
- (71) Applicant (for all designated States except US): ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AKADEMIE VĚD ČESKÉ REPUBLIKY [CZ/CZ]; Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 - Suchbát (CZ).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): HÁJEK, Milan [CZ/CZ]; Jugoslávských partyzánů 17, 160 00 Praha 6 (CZ). DRAHOŠ, Jiří [CZ/CZ]; Na zlatnici 22, 147 00 Praha 4 (CZ). VOLF, Václav [CZ/CZ]; Devotyho 179, 530 02 Pardubice (CZ). VOSÁB, Jaroslav [CZ/CZ]; 533 42 Živanice 39 (CZ).
- (74) Agent: REZÁČ, Petr; Severovýchodní-VI 629/9, 141 00 Praha 4 (CZ).
- (81) Designated States (national): BR, CA, CN, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, VN, ZA.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR HEAT TREATMENT OF GLASS MATERIALS AND NATURAL MATERIALS SPECIFICALLY OF VOLCANIC ORIGIN



(57) Abstract: A method of heat treatment of glass materials and natural materials specifically of volcanic origin according to which the treated material is exposed to microwave radiation at a frequency range from 1 MHz to 10 GHz and temperature range from the ambient temperature to 1800 °C in a batch or continuous process. The glass or natural material subjected to a melting and/or refining process contains an inert additive elected from the group comprising carbides, nitrides or borides in an amount from 1 to 100 g preferably 5 to 50 g per 1 kg of the glass or natural material. The apparatus consists substantially of a microwave furnace comprising an outer shell (8.2) provided with a cover (10) and an inner shell (8.1) and at least one micro wave generator (1.1, 1.2, 1.3, 1.4) with double emission and total power from 0.1 to 1 kW per 1 kg of the treated material.



WO 00/78684 A1



Published:

— With international search report.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



.

.

.

.

Method and apparatus for heat treatment of glass materials and natural materials specifically of volcanic origin

Field of invention

The invention relates to a method of heat treatment glass and natural materials specifically of volcanic origin. Under the heat treatment of glass materials it is to be understood melting or refining of glass cullet, glass batches or mixtures thereof or hardening or forming glass. The materials of volcanic origin such as basalt, granite, marble, andesite, syenite, etc. are accordingly subjected to melting or refining or hardening and forming to obtain utility goods such as floor tiles, wall tiles, rods, bars, fibers, insulating wool, artistic objects and various glassware etc. In addition, the invention relates to an apparatus for performing this method.

Description of prior art

At the present time the melting of glass or production of glass melt or mother glass as well as melting of natural materials specifically of volcanic origin such as basalt is effected almost exclusively in glassmaking furnaces or melting furnaces heated by gas burners. Such furnaces show heavy weight and robustness. The furnace is to be heated as a whole and must be provided with thick insulation layers - fireclay what considerably affects its mobility i.e. the possibility of moving it from place to place for example for exhibition purposes. Moreover, the combustion of considerable amount of gas results in the generation of notably amount of hazardous flue gases affecting environment and also in strong heat radiation into the working place area what makes the working conditions unpleasant. There have been efforts to replace such glassmaking furnaces by electrically heated furnaces but due to specific parameter requirements such as temperature, glass output and energy consumption such efforts resulted in their limited use mostly for economic reasons. The requirement for quick melting of glass or natural materials by classic heating methods faces the main problem of considerably low thermal conductivity of such materials. In addition, certain types of glasses or materials especially those containing iron such as welding glass or basalt effectively reflect the infrared radiation so the temperature profile is sharply decreasing from the surface to the inside of the material so that the thickness of the batch material must be limited.

Attempts to make use of a micro wave technology has encountered serious difficulties since most types of glass are well transparent for micro wave i.e. glass



.

.

.

.

does not absorb microwaves at the ambient temperature and has to be activated in some way i.e. make it capable to absorb microwaves. It is also known that at certain temperature - about 500 °C and more the positively charged particles of alkaline ions vibrating in the negative charged interstitial position begins to act as oscillating dipole which is the basic condition for absorption of microwaves. The pre-heating may be effected for example by electrical heating what of course requires a hybrid furnace i.e. a furnace provided with combined electric and microwave heating which design is relatively costly and restrictive in capacity. Some authors have used for the preheating of transparent materials such as asbestos and kieselguhr various additives capable to absorb microwaves, for example powdered iron, iron trichloride, or borax (F.G. Wihsmann, R. Kokoschko, K. Forkel, "Glassmaker and Ceramicmaker " 46 75 (1996). However, such materials proved to be unsuitable as additives to glass materials since they react with the glass mass and undesirably change the glass composition and structure. Other authors used for the batch preheating a microwave absorbing envelop or they hydrated the material before its melting (M.P. Knox, G.I. Copley, "Glass technology" 38, 91 (1997). Neither these activating methods are perfect since by using a wave absorbing envelop the microwaves are hindered from penetrating into the batch and the heating is distributed by radiation as in the case of the classic heating processes. On the other hand with the majority of types of glass neither the hydration nor wetting provides sufficient means to warm up the batch to the temperature required.

The object of the invention is to provide a new method of heat treatment of glass materials and natural materials specifically of volcanic origin which enables melting, refining or hardening of such materials under specific conditions by applying the microwave technology in the full temperature range required and to all types of materials notwithstanding the composition or structure thereof.

Another object of the invention is to provide an apparatus for performing said method operated in both the batch or continuous process.

Summary of the invention

In accordance with the foregoing the treated material is exposed to microwave radiation at frequency range from 1 MHz to 10 GHz and temperature range from the ambient temperature to 1800 °C in a batch or continuous production process.



.

.

.

.

More specifically, the frequency of the microwave radiation is elected within the range from 1 to 100 MHz, preferably 27 MHz, from 500 MHz to 10 GHz preferably 896 MHz, 915 MHz and 2450 MHz.

To ensure safe and quick heating throughout the full temperature range the glass or natural material that is subjected to a melting and /or refining process contains an inert additive selected from the group comprising carbides, nitrides or borides in an amount from 1 to 100 g preferably 5 to 50 g per 1 kg of the glass or natural material.

More specifically, the inert additive is elected from the group consisting of tungsten carbide - WC, silicon carbide - SiC, boron carbide - B₄C, titanium carbide - TiC or vanadium nitride - VN, boron nitride - BN, silicon nitride - Si₃N₄ or titanium boride - TiB₂, niobium boride - Nb₂, vanadium boride - VB₂, tungsten boride - WB₂, zirconium boride ZrB₂, and aluminum boride AlB₂ or a mixture thereof.

The glass material may comprise glass cullet from common waste glass of any kind or glass batches of all types or mixtures of glass cullet and glass batch and the natural material may comprise basalt, granite, marble, andesite, syenite, and other materials absorbing the micro wave radiation.

An apparatus for performing the method consists substantially of a microwave furnace comprising an outer shell provided with a cover and an inner shell and at least one microwave generator with double emission and total power from 0.1 to 1 kW per 1 kg of the processed glass or natural material arranged substantially in the intermediate space in between the outer shell and inner shell and a tank disposed inside the inner shell.

The inner space of the furnace is advantageously filled up with a heat insulating material having a heat resistance up to 1750 °C elected from the group consisting of aluminum oxide - corundum and silicon oxide - quartz and the furnace cover is provided with at least one safety switch and a fill neck engaging a contactless infrared sensor with a connection for transmitting its signal to a thermometer and controller provided with a microprocessor for the microwave generator control. To enable continuous process the tank is provided with a side or bottom tapping point. The easy mobility of the furnace is secured by transporting wheels mounted on the outer shell.

The method and apparatus according to the invention are based on the application of microwave energy for selective heating of glass, glass materials, natural materials especially of volcanic origin such as basalt, granite, marble etc.. The applied technology may ensure that only the material required to be heated up is exposed to the heating effect uniformly in its whole volume while the adjacent space remains unaffected by the heat. In this way the supplied energy is used exclusively for



0

.

.

.

melting, refining or hardening of the material required and it is not necessary to heat up the whole body of the furnace.

Another advantage of the invention results from applying inert materials (for example silicone carbide) as additives to the glass mass or batch. Such inert materials are strong absorbers of microwaves even at the ambient temperature while the properties of glass or natural materials remain unaffected. In this way any type of glass may be melted notwithstanding the extent to which the glass is capable to absorb microwaves as well as the glass composition and particles size including any glass batches or natural materials specifically of volcanic origin containing a metal for example. The melting process is extremely accelerated and is determined only by the heat resistance of a ceramic crucible. A metallic or graphite crucible cannot be used due to their unfavorable interaction with microwaves.

Any undesirable phenomena such as material loss or its oxidation by air oxygen are fully suppressed in the microwave melting process. The required properties of the material processed are completely preserved yet may be altered by a controlled modification of the melting regime. For example, by an appropriate application of the microwave energy in a glass batch melting process glass of different properties may be obtained that cannot be produced in the classic glassmaking furnaces (for example with respect to its morphology, microstructure or mechanical strength etc.).

The advantages of the invention based on the application of microwave heating technology including modified microwave furnace may be summarized as follows:

quick and in volume heating - the in volume heating means the effect of microwaves to heat materials almost uniformly from the volume center to its outer border in contrast to the classic heating;

selective heating - the selective heating means that only the material required is heated up while its surrounding remains cool;

the furnace need not be permanently supplied by energy - the furnace may be switched on or off at any time, i.e. it need not be operated continuously;

low electric energy consumption resulting in substantially lower operation costs - this benefit arises from the preceding attributes;

harmless working conditions - no hazardous combustion gases are generated neither the temperature at the working place is increased.



✓

✓

✓

✓

In addition, besides for the mere melting purposes the furnace may be used for refining, hardening or forming of various glass materials, melting of several glass samples for example to serve the purpose of color decorations or processing of molten natural materials to produce utility goods such as floor tiles, wall tiles, rods, bars, fibers insulating wool artistic objects etc.

Brief description of drawings

The accompanied drawings shows o schematic vertical sectional view of one possible embodiment of the apparatus according to the invention.

Description of the preferred embodiment

Example 1

5 kg of crushed transparent glass cullet of particle size from 2 to 6 mm and 100 g of compact tungsten carbide (WC) were charged into a ceramic crucible with a capacity of 4 liters (l) in volume whereupon the crucible was put into a microwave furnace. After closing the furnace cover the crucible contents was heated up by means of microwave radiation with a frequency 2450 MHz and power 4 kW until the batch was melt. The glass melt was maintained at a temperature of 1200 ± 50 °C and processed in forming various utility items.

Example 2

2 kg of the mixture consisting of a lead crystal batch and 50 g of compact tungsten carbide (WC) were charged into a ceramic crucible with the capacity of 4 liters then the crucible was put into a microwave furnace. After closing the furnace cover the crucible contents was heated by microwave radiation at a frequency of 2450 MHz and power 2 kW until the glass was melted and then the glass melt was refined at a temperature of 1450 °C and thereafter at 1200 ± 20 °C. The glass melt was further maintained at this temperature and utilized in production of various utility items.

Example 3

The glassmaking process according to example 2 was repeated under substantially the same conditions with the exception that as additives the following compounds were employed one after other: tungsten carbide -WC, silicon carbide - SiC, boron carbide - B₄C, titanium carbide - TiC or vanadium nitride - VN, boron



1

2

3

4

nitride - BN, silicon nitride - Si_3N_4 or titanium boride - TiB_2 , niobium boride - NB_2 , vanadium boride - VB_2 , tungsten boride - WB_2 , zirconium boride ZrB_2 , and aluminum boride AlB_2 .

Example 4

10 kg of glass cullet originating from the waste packing glass such as bottles, jars etc. and 200 g of the compact tungsten carbide (WC) were placed into a ceramic tank 10 liters by volume provided with a side or bottom tapping point. The tank was placed into a microwave furnace which was closed and switched on to run at the highest power. The glass cullet was melted and refined by the micro wave radiation effect and the glass melt was withdrawn through the bottom or a side tapping point to be further processed. The furnace was provided with inlet and outlet means so that the whole process could be carried out in a continuous mode.

Example 5

5 kg of glass crushed basalt of particle size from 0.2 to 60 mm were put into a ceramic crucible with the capacity of 4 liters and the crucible was placed into a microwave furnace. After closing the furnace the batch in crucible was heated by a micro wave radiation at a frequency of 2450 MHz and power 4 kW until the batch was completely melted at a temperature of 1600 °C and then this temperature was reduced to 1200 °C. The molten basalt was then maintained at 1200 ± 20 °C and further processed in various utility goods.

Example 6

8 kg of crushed basalt of particle size from 0.2 to 60 mm were put into a ceramic crucible having the capacity of 10 liters and the crucible was put into a microwave furnace. After closing the furnace the batch in the crucible was heated by microwave radiation at a frequency of 915 MHz until the batch was completely molten at a temperature 1400 °C and then this temperature was decreased to 1200 °C. The molten basalt was then maintained at a temperature of 1200 °C and further formed by drawing to fibers or blowing to an insulating wool.

Example 7

30 kg of natural material selected from the group consisting of basalt, granite, marble, optionally in mixture with additives selected from the group of carbides,



nitrides and borides in an amount of 1 to 10 % by weight for the purpose of accelerating of the melting were put into a ceramic tank with the capacity of 20 liters. The material was melted by the effect of microwave energy and maintained molten at a temperature from 1400 to 1450 °C and then withdrawn through a bottom outlet. Simultaneously, the amount of the withdrawn molten material was compensated by substantially continuous supply of a raw material wherein the feed rate was controlled in order to maintain a substantially constant volume of the molten material in the tank.

Example 8

A batch or alternatively continuous operated glassmaking furnace comprises an outer shell 8.2 and an inner shell 8.1. The inner shell 8.1 defines a heat insulated inner space which is filled up with an insulating refractory material 3 of aluminum oxide - corundum. This material is permeable for microwaves even at high temperatures. Microwave generators called magnetrons 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 are mounted on the inner shell 8.1 and extend into the intermediate space between the inner shell 8.1 and the outer shell 8.2. In this intermediate space fans 4 for cooling magnetrons 1.1 - 1.4. are located. The upper part of the glass furnace is provided with a cover 10 having an upwardly projecting fill neck 7. The fill neck 7 is connected over a conduit 12 to a storage reservoir 11 of batch material. The cover 10 is further provided by two safety switches 9.1, 9.2. The fill neck 7 is engaged with an infrared sensor 5 connected to a thermometer and temperature controller 6 equipped with a microprocessor for controlling the operation of the furnace. The bottom of the outer shell 8.2 is fitted with transport wheels 14. A tank 2 for receiving the batch material is situated in the insulated space its upper part being connected to the fill neck 7 while the bottom thereof is connected to the tapping point 13.

At least four micro waves generators - magnetrons 1.1 - 1.4 are installed to generate microwaves energy at a frequency of 2450 MHz. with single or double emission in order to provide as much as possible homogenous electromagnetic field. The total microwave power may be adjusted with respect to the quantity of the natural material batch within the range from 2 to 6 kW, preferably 4 kW per 10 to 15 kg of the batch. The temperature of the molten material is measured by a contactless infrared sensor 5 and regulated by a thermometer coupled to a controller 6 equipped with a process controlling microprocessor. The mechanical safety switches 9.1 and 9.2 provided on the cover 10 prevent the microwave radiation from scattering into



the furnace surroundings when the furnace is opened so that they switch off the energy supply to the magnetrons 1.1 - 1.4.

In operation, the batch material is supplied continuously or semi-continuously from the storage reservoir 11 to the tank 2 through the fill neck 12 where the batch material is melted and refined and subsequently withdrawn continuously or semi-continuously through the tapping point 13.

Industrial applicability

The invention may be used for melting or production of all types of glass and natural materials especially of volcanic origin notwithstanding the extent to which such materials are capable to absorb microwaves. The processes under invention in combination with a microwave furnace may be used in glass factories for laboratory purposes (for example for the preparation of common, modified or new types of glasses) for artistic purposes (production of artistic objects , replicas etc.) for decorative purposes (decoration of basic shapes with various kinds of colored glass).

In summary, the invention may be used in glass factories, laboratories, studios, artistic studios, home glass shops and similar works and in similar facilities for melting and processing basalt and like materials to produce insulating wool, fibers or utility items such as floor and wall tiles including without limitation vases, bowls and statues. Thanks to the easy mobility of the microwave furnace the inventive process and furnace may be used at exhibitions and fairs for demonstration of the production glassware and other goods of natural materials as a part of manufacturers promotion of their products as well as for teaching and training purposes at professional schools of applied and decorative arts.



✓

✓

✓

✓

CLAIMS

1. A method of heat treatment of glass materials and natural materials specifically of volcanic origin characterized in that the treated material is exposed to microwave radiation at a frequency range from 1 MHz to 10 GHz and temperature range from the ambient temperature to 1800 °C in a batch or continuous production process.
2. The method of heat treatment of glass and natural materials of claim 1 characterized in that the frequency of micro wave radiation is ranging from 1 to 100 MHz, preferably 27 MHz, from 500 MHz to 10 GHz preferably 896 MHz, 915 MHz and 2450 MHz.
3. The method of heat treatment of glass and natural materials of claim 1 and 2 characterized in that the glass or natural material to be melted or refined and /or refined contains an inert additive elected from the group comprising carbides, nitrides or borides in an amount from 1 to 100 g preferably 5 to 50 g per 1 kg of the glass or natural material.
4. The method of heat treatment of glass and natural materials of claim 3 characterized in that the inert additive is elected from the group consisting of tungsten carbide - WC, silicon carbide - SiC, boron carbide - B₄C, titanium carbide - TiC or vanadium nitride - VN, boron nitride - BN, silicon nitride - Si₃N₄ or titanium boride - TiB₂, niobium boride - Nb₂, vanadium boride - VB₂, tungsten boride - WB₂, zirconium boride ZrB₂, and aluminum boride AlB₂ or a mixture thereof.
5. The method of heat treatment glass and natural materials of any of claims 1 to 4 characterized in that the glass material comprises cullet of common waste glass of any kind or glass batches of all types or mixtures of cullet and glass and glass batches and the natural material comprises basalt, granite, marble, andesite, syenite, and other materials absorbing micro wave radiation.



✓

✓

✓

✓

6. An apparatus for performing the method of any claim 1 to 5 characterized in that it consists substantially of a micro wave furnace comprising an outer shell (8.2) provided with a cover (10) and an inner shell (8.1) and at least one micro wave generator (1.1, 1.2, 1.3, 1.4) with double emission and a total output from 0.1 to 1 kW per 1 kg of the processed glass or natural material arranged substantially in the intermediate space between the outer shell (8.2) and the inner shell (8.1) and a tank (2) disposed inside the inner shell (8.1).
7. The apparatus of claim 6 characterized in that the inner space of the furnace is filled up with a heat insulating material with a heat resistance up to 1750 °C selected from the group consisting of aluminum oxide - corundum or silicon oxide - quartz.
8. The apparatus of claim 6 or 7 characterized in that the furnace cover (10) is provided with at least one safety switch (9.1 and 9.2) and a fill neck (7) engaging a contactless infrared sensor (5) with a connection for transmitting its signal to a thermometer and controller (6) provided with a microprocessor for the microwave generator control.
9. The apparatus of any claim 6 to 8 characterized in that the tank (2) is provided with a side or bottom tapping point (13).
10. Apparatus of any claim 6 to 9 characterized in that the outer shell (8.2) is provided with transporting wheels.



✓

✓

✓

✓

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

REC'D 07 SEP 2001

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference ---	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/CZ00/00042	International filing date (day/month/year) 12/06/2000	Priority date (day/month/year) 17/06/1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C03B5/02		
Applicant USTAV CHEMICKYCH PROCESU AKADEMIE....et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08/12/2000	Date of completion of this report 04.09.2001
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer De Ruiter, F Telephone No. +49 89 2399 2921 

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/CZ00/00042

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17):*):

Description, pages:

1,3-8	as originally filed			
2,2a	as received on	14/08/2001	with letter of	08/08/2001

Claims, No.:

1-5	as received on	14/08/2001	with letter of	08/08/2001
6-10	as received on	21/08/2001	with letter of	09/08/2001

Drawings, sheets:

1/1	as originally filed
-----	---------------------

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/CZ00/00042

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	

2. Citations and explanations
see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:
see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet



Handwritten marks and symbols in the top right corner, including a small 'A' and several dots.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/CZ00/00042

Re Item V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

From EP-A1-0 349 405 (D1) a method of heat treatment of glass materials and natural materials is known in which the treated material is exposed to microwave radiation at a frequency range from 1 MHz to 10 GHz and temperature range from the ambient temperature to 1800°C in a batch or continuous production process. In this process glass containing iron oxides is added to materials that are not susceptible to micro waves to make preheating of the batch possible. However, this affects the quality of the final product. Therefore the objective object of the invention is how to avoid in the known method the pollution of the end product. This is achieved by the method of claim 1. There is no lead in the available prior art documents to the use of the inert additives mentioned in this claim.

In claim 6 an apparatus specially designed for performing the method of claim 1 is defined. The claimed features ensure that only the material to be heat treated, and, by conduction, the tank are heated, not the micro wave furnace itself. There is no lead in the available prior art documents to the use of a tank, or to the arrangement of the micro wave generators between the inner and outer shells, making efficient cooling of the generators possible.

Consequently, the subject-matter of claims 1 and 6 appears not only to be novel, but also appears to involve an inventive step over the available prior art documents, so that these claims appear to meet the requirements of Articles 33(2), (3) and (4) PCT.

As in claims 2 to 5 and 7 to 10 preferred embodiments of the method of claim 1 and the apparatus of claim 6 are defined, also these claims appear to meet the requirements of the above articles.

Re Item VII

Certain defects in the international application

1. The object of the invention specified in the last paragraph of page 2, which is the



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/CZ00/00042

object of the invention as originally filed, has to be adapted to claim 1 on file (see also page 3, lines 4 to 7).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

1. As it cannot be accepted that a large amount of glass or natural material not susceptible to micro waves can be preheated with only one gram of inert additive claim 1 does not comprise all essential features of the invention, contrary to the requirements of Article 6 PCT. This objection can be met by adding to the claim the words "per 1 kg of the glass or natural material."
2. The statement of invention (summary of the invention) in lines 5 to 7 of page 2a does not correspond with the method defined in claim 1, and therefore introduces obscurity into this claim 1 (see the PCT-International Preliminary Examination Guidelines (PCT-IPEG), C III, 4.3). This statement of invention therefore has to be adapted to claim 1 on file.

Also that part of the statement of invention corresponding with claims 2, 3 and 8 has to be adapted to claims 2, 3 and 8 on file (see also PCT-IPEG, C III, 4.3).



PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION		see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/CZ 00/ 00042	International filing date (day/month/year) 12/06/2000	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 17/06/1999	
Applicant STAV CHEMICKÝCH PROCESU AKADEMIE VED ČESK REPUBL			

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.
☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).
- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :
- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of Invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
- ☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
- ☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No.

- ☐ as suggested by the applicant.
- ☒ because the applicant failed to suggest a figure.
- ☐ because this figure better characterizes the invention.
- 1
☐ None of the figures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CZ 00/00042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03B5/02 C03C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 41 133 A (WITEGA ANGEWANDTE WERKSTOFF-FORSCHUNG) 30 April 1997 (1997-04-30) column 1, line 66 -column 2, line 5	1,3,4
A	EP 0 349 405 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 3 January 1990 (1990-01-03) the whole document	1,6
A	EP 0 496 670 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 29 July 1992 (1992-07-29) the whole document	1,3,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2000

Date of mailing of the international search report

02/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van den Bossche, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CZ 00/00042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19541133 A	30-04-1997	NONE	
EP 349405 A	03-01-1990	FR 2633377 A DE 68909516 D JP 2048420 A	29-12-1989 04-11-1993 19-02-1990
EP 496670 A	29-07-1992	FR 2672044 A AT 142997 T DE 69213774 D DE 69213774 T ES 2093220 T JP 4338130 A US 5431966 A	31-07-1992 15-10-1996 24-10-1996 03-04-1997 16-12-1996 25-11-1992 11-07-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: National Application No

PCT/CZ 00/00042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03B5/02 C03C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 41 133 A (WITEGA ANGEWANDTE WERKSTOFF-FORSCHUNG) 30 April 1997 (1997-04-30) column 1, line 66 -column 2, line 5	1,3,4
A	EP 0 349 405 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 3 January 1990 (1990-01-03) the whole document	1,6
A	EP 0 496 670 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 29 July 1992 (1992-07-29) the whole document	1,3,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2000

Date of mailing of the international search report

02/10/2000

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van den Bossche, W



✓

✓

✓

✓

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CZ 00/00042

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19541133	A	30-04-1997	NONE	
EP 349405	A	03-01-1990	FR 2633377 A DE 68909516 D JP 2048420 A	29-12-1989 04-11-1993 19-02-1990
EP 496670	A	29-07-1992	FR 2672044 A AT 142997 T DE 69213774 D DE 69213774 T ES 2093220 T JP 4338130 A US 5431966 A	31-07-1992 15-10-1996 24-10-1996 03-04-1997 16-12-1996 25-11-1992 11-07-1995



1

2

3

4

5

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03B5/02 C03C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 41 133 A (WITEGA ANGEWANDTE WERKSTOFF-FORSCHUNG) 30 April 1997 (1997-04-30) column 1, line 66 -column 2, line 5	1,3,4
A	EP 0 349 405 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 3 January 1990 (1990-01-03) the whole document	1,6
A	EP 0 496 670 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 29 July 1992 (1992-07-29) the whole document	1,3,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2000

Date of mailing of the international search report

02/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van den Bossche, W

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 February 2001 (20.02.01)	
International application No. PCT/CZ00/00042	Applicant's or agent's file reference
International filing date (day/month/year) 12 June 2000 (12.06.00)	Priority date (day/month/year) 17 June 1999 (17.06.99)
Applicant HÁJEK, Milan et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

08 December 2001 (08.12.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☐ was
☒ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Henrik Nyberg

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 21 February 2001 (21.02.01)	
International application No. PCT/CZ00/00042	Applicant's or agent's file reference
International filing date (day/month/year) 12 June 2000 (12.06.00)	Priority date (day/month/year) 17 June 1999 (17.06.99)
Applicant HÁJEK, Milan et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 08 December 2000 (08.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

10/018119

Rlt

PCT

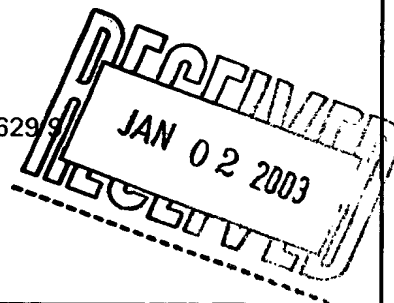
From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

REZÁČ, Petr
Severovýchodní-VI 629 99
141 00 Praha 4
Czech Republic



Date of mailing (day/month/year) 02 December 2002 (02.12.02)	
Applicant's or agent's file reference	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/CZ00/00042	International filing date (day/month/year) 12 June 2000 (12.06.00)
International publication date (day/month/year) 28 December 2000 (28.12.00)	Priority date (day/month/year) 17 June 1999 (17.06.99)
Applicant ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AKADEMIE VĚD Ceské REPUBLIKY et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An **asterisk(*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 June 1999 (17.06.99)	PV 1999-2185	CZ	07 July 2000 (07.07.00)
17 Marc 2000 (17.03.00)	PV 2000-968	CZ	17 Sept 2002 (17.09.02)
25 May 2000 (25.05.00)	PV 2000-1935	CZ	17 Sept 2002 (17.09.02)

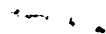
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Anman QIU (Fax 338.89.65)

Telephone No. (41-22) 338.83.38



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 41 133 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 03 B 5/00
C 03 B 5/16

②1 Aktenzeichen: 195 41 133.1
②2 Anmeldetag: 29. 10. 95
④3 Offenlegungstag: 30. 4. 97

DE 195 41 133 A 1

⑦1 Anmelder:

WITEGA Angewandte Werkstoff-Forschung
gemeinnützige GmbH Adlershof, 12489 Berlin, DE

⑦2 Erfinder:

Forkel, Klaus, Dr., 96528 Schalkau, DE; Kokoschko,
René, Dipl.-Krist., 15566 Schöneiche, DE; Nofz,
Marianne, Dr., 10367 Berlin, DE; Wihsmann, Fred
Gustav, Prof. Dr., 12487 Berlin, DE

⑤4 Phosphatglasschmelzverfahren

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Schmelzverfahren zur Herstellung von Phosphatgläsern, indem erfindungsgemäß das Phosphatglas aus den Ausgangsstoffen in einem nichtmetallischen Schmelzgefäß in einem abgeschlossenen Ofenraum unter Einstrahlung von Mikrowellen erschmolzen wird. Als Tiegelmateriale zur Herstellung der Phosphatgläser wird glasartiges oder keramisches Material (insbesondere Kieselglas, Kieselgut, Sinterkorund und Porzellan) verwendet.

DE 195 41 133 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Schmelzverfahren zur Herstellung von Phosphatgläsern.

Die Phosphatgläser [J. Wasylak, E. Czerwosz, R. Duszko: Untersuchungen der Struktur und der physikochemischen Eigenschaften von Phosphatgläsern. Sprechsaal 120 (1987) 739—743] stellen eine Gruppe anorganischer Materialien dar, die eine zunehmend wichtigere Rolle spielen. Das ist auf eine Reihe von Eigenschaften zurückzuführen, durch die sich diese Gläser auszeichnen. Man ist in der Lage, bedeutende Mengen an netzwerk wandelnden Ionen [H. Rawson: Inorganic Glass-Forming Systems. Chapter 9: Phosphorous Pentoxide and Phosphate Glasses. Academic Press, London/New York 1967] und an Zwischenoxiden [W. Vogel: Struktur und Kristallisation der Gläser. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965] in solche Gläser einzuführen, wodurch dann dieses breite Spektrum zur Variation der Glaseigenschaften möglich wird. Hingewiesen sei auf die so erzielbaren optischen, chemischen und dielektrischen Eigenschaften sowie auf die Herstellbarkeit von bioabsorbierbaren Glasfasern [S.T. Lin, S.L. Krebs, S. Kadiyala, K.W. Leong, W.C. La Course, B. Kumar: Development of bioabsorbable glass fibres. Biomaterials 15 (1994) 1057—1061 bzw. US Patent 4,604,097 (1986)] und von bioaktiven kiesel säurefreien Phosphatglaskeramiken [W. Vogel, W. Höland: Zur Entwicklung von Bioglas keramiken für die Medizin. Angewandte Chemie 99 (1987) 541—558; W. Vogel: Glaschemie. Springer-Verlag, Berlin 1992]. Zudem bieten Phosphatgläser die Möglichkeit, um Zehnerpotenzen mehr Wasser einzubauen, als es bei Silicat- und Boratgläsern vorgenommen werden kann [R. Greiner: Untersuchungen über Glasbildung und Glaseigenschaften wasser- und fluorwasserstoffhaltiger Systeme. Dissertation. Friedrich-Schiller-Universität, Jena 1972].

Über die Mikrowellen-induzierte Herstellung von Gläsern ist von B. Vaidhyanathan, M. Ganguli und K.J. Rao [A novel method of preparation of inorganic glasses by microwave irradiation. Journal of Solid State Chemistry 113 (1994) 448—450] mit den Vorzügen einer hohen Aufheizgeschwindigkeit, den selektiven Energieübergang vom Mikrowellenfeld zur Glasschmelze in Gegenwart von NH_3 unter definierten atmosphärischen Bedingungen berichtet worden. Dabei handelt es sich jedoch in keinem Fall um die Berücksichtigung von Phosphatgläsern.

Die Möglichkeit der Behandlung von Wasser enthaltenden silicatischen Verbindungen, deren Oberfläche durch Adsorption organischer Verbindungen modifiziert ist, im hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld, wurde in der DE 43 27 678 A1 sowie in der Veröffentlichung K. Forkel, R. Kokoschko, F.G. Wihsman: Das große "Cracken". Untersuchungen über die Anwendung von hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldern (Mikrowellen) zur Durchführung von Stoffwandlungsprozessen mit Kieselgur-Schlamm. Getränkeindustrie 49 (1995) 474—479, erörtert.

Die Mikrowellenanwendung bei der Erwärmung und Umwandlung von gesundheitsgefährdenden Faserstoffen wie Asbest bei gleichzeitiger Herstellung von wieder verwertbaren Baustoffen wird als ein wirtschaftliches Aufbereitungsverfahren angesehen (vgl. deutsche Gebrauchsmusteranmeldung G 94 15 103.2 U1).

Über die Durchführung von Sinterungsreaktionen mit Proben aus Si_3N_4 , SiC , BN , ZrO_2 usw. mit einem Partikeldurchmesser im pm-Bereich, die in Hybrid-Mi-

krowellengeräten unter Verwendung von hochreinen und mikrowellendurchlässigen Al_2O_3 -Tiegeln erhitzt wurden, hat W.H. Sutton: Microwave processing of ceramics — an overview. Materials Research Society Symposium Proceedings 269 (1992) 3—20, berichtet. Ein derartiges Hybrid-Aggregat ist für Temperaturen bis 2350°C ausgelegt und ermöglicht maximale Erhitzungsgeschwindigkeiten ($750^\circ\text{C}/\text{min}$). Daraus wird die Schlußfolgerung gezogen, daß es in den nächsten 5 bis 10 Jahren unter anderem darum gehen wird, die Vorteile der dielektrischen Erwärmung durch Mikrowellenanwendung, die aus einer schnellen Prozeßführung, Kosten- und Energieeinsparung und verbesserter Produktqualität resultieren, im industriellen Maßstab durchzusetzen.

Sollen Gläser hergestellt werden, die Komponenten mit einem hohen Dampfdruck [siehe z. B. E. Heidenreich, R. Ehrst, F.-D. Doenitz, W. Vogel: Der Einfluß von Fluor auf Phasentrennung, Kristallisation und Eigenschaften von Gläsern im $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System. Silikatechnik 27 (1976) 402—405 bzw. C. Jana, W. Götz: Formation of a new apatitecontaining glass ceramic. Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro 23 (1993) 683—686] enthalten, werden nach dem Stand der Technik oftmals indirekt oder induktiv beheizte Schmelztiegel aus Platin mit einem Schmelzpunkt von $1773,5^\circ\text{C}$ bzw. bei höheren Temperaturen mit Tiegeln aus formstabileren Platinlegierungen [J. Merker, D. Lupton, W. Kock: Properties of platinum alloys for glass processing at high temperatures. Proceedings of "XVII International Congress on Glass." Vol. 7: Supplement. Chinese Ceramic Society, Beijing 1995, pp. 287—293] eingesetzt. Für das Herstellen von Gläsern mit in der Schmelze leicht verdampfenden Komponenten hat man hermetisch abgeschlossene Edelmetall-Auslauftiegel entwickelt. Nach H. Remy: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Band 11. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1961, dürfen jedoch Phosphate wegen ihrer leichten Reduzierbarkeit durch Flammengase infolge Bildung von elementarem Phosphor, der mit Platin besonders leicht schmelzende Legierungen bildet, nicht im Platintiegel geglüht werden, außer im elektrischen Ofen, d. h. grundsätzlich ist ein Edelmetalltiegel beim Erschmelzen von Phosphatgläsern erheblich mehr durch Legierungsbildung gefährdet als im Falle des Herstellens von Silicatgläsern. Aber auch bei Anwesenheit von Luftsauerstoff zeigt Platin beispielsweise gegenüber einer NaPO_3 -Schmelze keine Korrosionsbeständigkeit und gilt gegenüber H_3PO_4 bei 600°C als unbeständig im Korrosionsverhalten (Angaben nach "Herneus Platin-Korrosionsuhr." W.C. Heraeus GmbH, Geschäftsbereich Metalle, Hanau). Unbeständigkeit des Platins gegenüber Phosphatschmelzen bedeutet jedoch nicht nur einen Edelmetallverlust während des Schmelzprozesses, sondern auch, daß die Schmelze diese Edelmetallmengen aufnimmt. Das in der Schmelze fein verteilte Platin fungiert dann als Keimbildner und hat schließlich die Auslösung von oftmals unerwünschten und nicht kontrollierbaren Kristallisationsvorgängen im Glas zur Folge.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein einfaches Schmelzverfahren zur Herstellung homogener Phosphatgläser zu entwickeln, das die gezielte Einstellung von atmosphärischen Bedingungen sowie von Drucken ohne die Verwendung von edelmetallhaltigen Schmelzgefäßen erlaubt.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Herstellung der Phosphatglasschmelzen erfindungsgemäß in einem

nichtmetallischen Schmelzgefäß in einem abgeschlossenen Ofenraum erfolgt, indem Mikrowellen eingestrahlt werden. Dabei erfährt das elektrisch nicht oder nur schwach leitende Material infolge dielektrischer Verluste eine Aufheizung, wobei für die erzeugte Wärmeleistung die Frequenz, die elektrische Feldstärke des Mikrowellenfeldes und der Verlustwert des Gutes, welcher seinerseits frequenz- und temperaturabhängig ist, maßgeblich sind.

Als Tiegelmateriale zur Herstellung der Phosphatgläser kommt erfindungsgemäß glasartiges oder keramisches Material in Betracht. Insbesondere finden Kieselglas, Kieselgut, Sinterkorund und Porzellan Verwendung. Werden Invertgläser, d. h. Gläser mit einer Netzwerkbildnerkonzentration < 50 Mol.-%, also Gläser mit einer basischen chemischen Charakteristik [siehe P. Beyersdorfer: Glashüttenkunde. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964 bzw. G. Kocsis, I. Szabo: Gesteinsschmelzen aus verschiedenen Rohstoffen. TIZ-Fachberichte 104 (1980) 836—839] bei Schmelztemperaturen zwischen 800 und 1300°C hergestellt, dann ist nach R. Greiner (siehe obige Literaturstelle) zu verzeichnen, daß beim Schmelzen basischer Gläser in unglasierten Porzellantieglern dennoch nur minimale SiO₂-Mengen aus dem Tiegelmateriale in die Glasschmelze übergehen. Im Gegensatz zur Wirkung des durch die Phosphatglasschmelze aufgelösten Platins ist im Falle von schmelzinduzierten Korrosionserscheinungen bei Verwendung von Porzellantieglern zu verzeichnen, daß durch den resultierenden komplexeren Aufbau (Vielkomponentensystem) des Glases in der Regel eine Eigenschaftsverbesserung zu verzeichnen ist.

Patentansprüche

1. Phosphatglasschmelzverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatglas aus den Ausgangsstoffen in einem nichtmetallischen Schmelzgefäß in einem abgeschlossenen Ofenraum unter Einstrahlung von Mikrowellen erschmolzen wird.
2. Phosphatglasschmelzverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tiegelmateriale zur Herstellung der Phosphatgläser glasartiges oder keramisches Material verwendet wird.
3. Phosphatglasschmelzverfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als glasartiges oder keramisches Tiegelmateriale solches aus Kieselglas, Kieselgut, Sinterkorund und Porzellan eingesetzt wird.

- Leerseite -



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 496 670 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92400160.5**

(51) Int. Cl.⁵ : **C03C 17/04, C03C 8/14**

(22) Date de dépôt : **22.01.92**

(30) Priorité : **25.01.91 FR 9100871**

(43) Date de publication de la demande :
29.07.92 Bulletin 92/31

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur : **SAINT-GOBAIN VITRAGE
INTERNATIONAL**
"Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Daude, Gérard**
11 Rue René Voisin
F-33140 Villenave d'Ormon (FR)
Inventeur : **Dievart, Cathy**
6 Impasse du Puits de Corde
F-60170 Tracy le Val (FR)
Inventeur : **Ros-Guezet, Marie**
15 Rue du 8 Mai
F-60170 Tracy le Mont (FR)

(74) Mandataire : **Muller, René et al**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc-BP 135
F-93303 Aubervilliers Cédex (FR)

(54) **Procédé pour l'émaillage d'un substrat en verre et composition d'émail utilisée.**

(57) L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une couche d'émail sur un substrat en verre.

Selon le procédé, au moins une partie du séchage de la température d'émail déposée sur le substrat est effectuée par énergie micro-ondes, la composition d'émail contenant avantageusement un médium aqueux.

EP 0 496 670 A1

La présente invention concerne le dépôt d'émail sur un substrat en verre, notamment sur un vitrage. Elle concerne en particulier un nouveau procédé pour la fabrication d'une couche émaillée sur un substrat en verre. Elle concerne aussi une composition d'émail apte à être utilisée pour la fabrication d'une couche sur un substrat en verre.

Par émail, on entend selon l'invention aussi bien la composition ou pâte d'émail, employée pour le dépôt, que la couche d'émail formée à différents stades du procédé de fabrication comme décrit par la suite.

Les émaux sont bien connus dans l'état de la technique et utilisés notamment sur des substrats en verre tels les vitrages de véhicules ou les vitrages bâtiment ou encore des miroirs. On utilise ainsi des émaux pour former des bordures, des couches décoratives, des couches de protection notamment pour les couches adhésives utilisées pour le montage du vitrage dans la baie de carrosserie lorsqu'il s'agit par exemple de pare-brise ou de lunette arrière, ou pour le montage d'accessoires par exemple des supports de rétroviseurs, ou encore comme couche de protection pour des bandes collectrices de réseaux chauffants etc...

L'émail utilisé pour ces applications est généralement formé d'une poudre comprenant une fritte de verre et des pigments employés en tant que colorants, à base d'oxydes métalliques, et d'un médium encore appelé véhicule comprenant généralement un liant permettant l'adhésion de l'émail avec le verre au moment du dépôt, et d'un solvant ou diluant organique permettant la mise à viscosité désirée pour l'application de la composition sur le substrat.

Cette application peut se faire par différents procédés tels que la pulvérisation, la sérigraphie, le revêtement au rouleau, etc...

On utilise de préférence la sérigraphie qui permet d'obtenir des formes et des structures de couches très variées et reproductibles.

Pour fabriquer la couche émaillée, on procède donc de préférence par un dépôt de l'émail sur le substrat par sérigraphie, on sèche la couche humide formée jusqu'à ce que cette couche ait une adhésion sur le verre et une tenue générale suffisantes pour que le cas échéant le vitrage puisse être manipulé sans qu'apparaissent des traces sur la couche formée, on dépose éventuellement d'autres couches que l'on sèche, et on traite finalement la ou les couches (s) émaillée (s) par un traitement thermique à haute température afin de vitrifier l'émail et d'obtenir le revêtement définitif.

Ce traitement de vitrification à haute température est généralement lié au traitement thermique utilisé pour la transformation de la feuille de verre, par exemple pour le bombage de la feuille de verre.

Le séchage de l'émail correspond soit à l'élimination du solvant ou diluant du médium et à cette fin on

utilise généralement un chauffage par infra-rouge (IR), soit à un durcissement par polymérisation par des rayonnements UV, selon la composition d'émail employée. Ces types de séchage présentent des inconvénients.

Ainsi le séchage par IR est dispendieux en énergie. Il nécessite aussi une ligne de séchage étendue. Il pose en outre le problème de l'évaporation des solvants organiques et de la protection de l'environnement.

Le séchage par UV quant à lui ne peut s'appliquer qu'à un émail contenant des composants organiques polymérisant sous l'action des UV et en particulier des composés acryliques. Se pose alors également le problème de la nocivité de ces produits. En outre, récemment, il a été montré que l'utilisation des UV conduisait à une production d'ozone. En plus, la polymérisation par UV ne peut s'appliquer qu'à la fabrication de couches d'émail de très faibles épaisseurs, généralement trop minces pour une bordure émaillée d'un vitrage automobile par exemple, car pas suffisamment opaques.

L'invention obvie aux inconvénients cités. Elle propose un nouveau procédé pour la fabrication d'au moins une couche d'émail sur au moins une partie d'un substrat en verre en particulier un vitrage, utilisant un séchage, rapide, économique en énergie et réduisant les risques pour l'environnement.

Selon l'invention, au moins une partie du séchage d'une couche d'émail déposée sur le substrat en verre est effectué par énergie micro-ondes.

Outre les avantages déjà signalés, l'énergie micro-ondes, en étant absorbée préférentiellement par la composition d'émail et peu par le substrat en verre, non seulement est économe en énergie, mais, en outre, du fait de la faible élévation de température du substrat qui en résulte, permet d'éliminer ou tout au moins de réduire l'étape ultérieure de refroidissement du substrat souvent nécessaire lors d'un séchage par I.R.

Par substrat en verre, on entend selon l'invention aussi bien un substrat en verre nu qu'un substrat en verre déjà revêtu d'une ou plusieurs couches d'émail.

L'invention propose aussi un nouveau procédé pour l'émaillage d'un substrat en verre, en particulier un vitrage, dans lequel on dépose sur au moins une partie de la surface du verre une composition d'émail contenant au moins un composant susceptible d'absorber de l'énergie micro-ondes, on sèche la couche formée au moins partiellement par chauffage micro-ondes, et ultérieurement, on effectue la fusion ou vitrification de la couche d'émail.

Pour que le séchage par micro-ondes ait l'efficacité désirée, il est nécessaire qu'au moins un des composants présent en quantité non négligeable puisse absorber cette énergie micro-ondes et la transformer en effet Joule.

La composition d'émail utilisable selon l'invention

comprend donc sous un de ses aspects un médium contenant de l'eau et de préférence un médium aqueux. L'eau du fait de la perte diélectrique élevée de ses molécules absorbe particulièrement bien l'énergie micro-ondes et devient par conséquent lorsqu'il s'agit d'un médium aqueux un diluant mieux adapté au procédé selon l'invention qu'un solvant organique.

Afin d'augmenter encore la vitesse de séchage, sous un des aspects de l'invention, la composition d'émail peut comprendre un composant, autre que l'eau, susceptible d'absorber de l'énergie micro-ondes, que l'on désignera par la suite dopant micro-ondes.

Finalement, un des objets de l'invention est une composition d'émail comprenant une poudre formée d'une fritte et de pigments à raison d'environ 60 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition d'émail, d'un médium aqueux formé d'un liant permettant la liaison avec le verre et d'un diluant ou solvant pour la mise à viscosité désirée dont au moins une partie est de l'eau, et éventuellement d'au moins un dopant micro-ondes à raison d'au moins 1 % en poids, de préférence d'au moins 3 % en poids.

Par composition d'émail on entend également selon l'invention une composition contenant une pâte d'argent, c'est-à-dire une composition dans lequel les pigments sont généralement remplacés par de l'argent et/ou éventuellement d'autres métaux.

En tant que dopant micro-ondes, on peut utiliser tout produit ayant une perte diélectrique élevée et n'ayant pas d'action négative ou néfaste sur les autres composants de l'émail, ou encore par rapport aux autres étapes du procédé d'émaillage.

Avantageusement, on peut choisir le dopant parmi les produits suivants : PbS , Fe_3O_4 , CuO , NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , le noir de carbone, des ferrites, le sulfure de cuivre, le carbure de silicium, un mélange de ces produits.

Le médium aqueux est une solution ou une dispersion dans l'eau d'au moins un liant choisi notamment parmi les polyéthylèneglycols, le styrène-butadiène, des ligno-sulfonates, des résines alkydes, ou encore parmi d'autres liants tels ceux connus et utilisés dans l'industrie de la peinture. De préférence, on utilise des polyéthylèneglycols et, avantageusement, en mélange avec du styrène-butadiène.

Lorsqu'on utilise un mélange de polyéthylèneglycols avec du styrène-butadiène, on améliore l'adhésion de la composition avec le verre par rapport à l'emploi des seuls polyéthylèneglycols. Les proportions entre les deux composants peuvent varier largement et peuvent dépendre de la quantité d'eau contenue dans le médium.

Cependant, on préfère utiliser un mélange avec moins de 40 % en poids de styrène-butadiène pour plus de 60 % de polyéthylèneglycols lorsque l'on veut que la composition émaillée ait une durée de vie

après sa préparation suffisamment longue pour être compatible avec les contraintes industrielles, et sans ajout important d'eau.

L'eau est présente dans le médium à raison généralement d'au moins 10 % en poids. Elle provient des préparations des mélanges organiques utilisés et/ou d'eau, ajoutées éventuellement pour la mise à la viscosité désirée de la composition.

La composition émaillée utilisable selon l'invention, doit en outre se prêter à la technique de dépôt envisagée. Etant donné qu'on utilise de préférence la sérigraphie, la composition doit alors présenter une viscosité adaptée, par exemple de 5 à 80 Pas, et ne contenir que des composants de granulométrie inférieure à la taille des mailles, par exemple inférieure à 20 μm . En outre, elle ne doit pas sécher trop vite et en particulier déjà sur l'écran de sérigraphie.

Ainsi, sous un des aspects de l'invention, on ajoute des additifs dans la composition d'émail en vue d'éviter le séchage trop rapide de la composition sur la toile de sérigraphie. Ces additifs sont par exemple des microsilices à surface hydrophobe qui présentent en outre l'avantage d'adapter la rhéologie de la pâte émaillée pour l'application sur le substrat en lui procurant la fluidité désirée.

Les poudres connues pour la fabrication de couches émaillées sur le verre conviennent généralement bien au procédé selon l'invention utilisant un séchage micro-ondes. Un des avantages de l'invention est précisément la possibilité d'utiliser des formulations bien connues pour la poudre et dont on sait qu'elles fourniront finalement une couche émaillée ayant les propriétés désirées aussi bien du point de vue mécanique, que du point de vue optique, en particulier l'aspect.

La composition d'émail peut encore contenir d'autres additifs ou agents, notamment des agents dispersant pour la poudre dans le médium.

Le séchage par micro-ondes selon l'invention peut avantageusement être combiné avec un séchage infra-rouge ou de préférence avec un séchage par soufflage d'air chaud. Dans ces combinaisons, on conserve bien entendu l'avantage du séchage par micro-ondes, en particulier une longueur de ligne de séchage inférieure à celle d'une ligne toute I.R.

L'association particulièrement avantageuse d'un séchage par micro-ondes avec un séchage par soufflage d'air chaud peut être réalisée en alternant des séquences de séchage micro-ondes et de séchage par soufflage d'air chaud. Avantageusement, ces deux types de séchage sont combinés pour agir simultanément. Dans ce cas, l'efficacité du séchage est encore améliorée en utilisant des séquences de séchage combiné (action) - rien (non action des micro-ondes et du soufflage) - séchage combiné - rien, etc ...

La température de l'air chaud est avantageuse-

ment assez peu élevée de façon à ne pas porter le substrat à une température également élevée. On utilise généralement une température d'air entre 30 et 90°C et de préférence entre 50 et 80°C.

Le temps de séchage peut selon l'invention être réduit jusqu'à plus de 50 % par rapport à un séchage tout I.R.. Ce gain en temps de séchage, à puissance énergétique utilisée équivalente, entre un séchage I.R. et un séchage selon l'invention dépend de la composition émaillée utilisée et en particulier du choix du dopant micro-ondes, et aussi de l'épaisseur de la couche émaillée formée.

Le procédé de séchage selon l'invention peut être mis en oeuvre à l'aide du dispositif décrit dans la publication de brevet européen 446 114 duquel l'homme de métier pourra tirer l'enseignement nécessaire, adapté au séchage de l'émail sur un substrat en verre. Lorsqu'on désire sécher la couche d'émail par une combinaison d'un séchage micro-ondes et d'un séchage par soufflage d'air chaud, on utilise de préférence une introduction des micro-ondes dans l'applicateur à cavité guide d'ondes parallélépipédique, latéralement par rapport à l'axe de dispositif, et perpendiculairement à l'introduction de l'air dans ledit applicateur, cet air chaud étant alors introduit perpendiculairement à la face de la couche émaillée à sécher. Le dispositif peut être équipé de plusieurs applicateurs disposés l'un après l'autre en pouvant être séparés par des intervalles plus ou moins grands, par exemple des intervalles de 10 à 30 cm.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans les exemples suivants :

EXEMPLE 1

On prépare une composition d'émail par mélange de 80 parties en poids d'une poudre du type contenant au moins une partie des composants principaux ci-après (1) et utilisée de façon courante dans l'industrie de l'émail pour substrat en verre, 12 parties en poids d'un médium à raison de 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 33 % d'un mélange de polyéthylèneglycols et 2 parties en poids d'une solution aqueuse à 50 % de styrène-butadiène, 0,2 partie en poids d'un agent dispersant.

(1)

SiO₂
Al₂O₃
Fe₂O₃
MnO
MgO
CaO
B₂O₃
TiO₂
K₂O
Na₂O
PbO
CuO

CrO

Le nombre des parties de SiO₂ additionnées aux parties de Al₂O₃ étant dans cet exemple supérieur à 50 parties pour 100 parties au total.

La composition est appliquée par sérigraphie sur une feuille de verre de format éprouvette à température ambiante à 20°C environ afin de former une bande émaillée de 30 µm d'épaisseur à l'état humide. La feuille de verre passe à travers un four à micro-ondes multi-modes pour être soumise à une énergie micro-ondes de 350 W durant 45 secondes.

A la sortie du four, la bande émaillée est sèche. La température de la face du verre opposée à la couche est de 46°C.

EXEMPLE TEMOIN 1

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on utilise un séchage IR de même puissance et durant 45 secondes. A la sortie du four, la bande émaillée n'est pas tout à fait sèche et la température mesurée pour la face du verre est de 52°C.

Cet exemple montre, comparé à l'exemple 1, que le séchage micro-ondes permet de réduire la durée de cette opération et qu'en outre il limite l'élévation de la température du substrat.

EXEMPLE 2

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on introduit dans la composition émaillée un dopant micro-ondes, à savoir 15 parties en poids d'une dispersion à 50 % en poids de noir de carbone, les autres composants et les quantités étant inchangés, et on réduit la durée du séchage à 30 secondes. A la sortie du four, la bande émaillée est sèche et la température de la face du verre est de 47°C.

Par rapport à l'exemple 1, on observe une diminution du temps de séchage de l'émail contenant un dopant micro-ondes.

EXEMPLE 3

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on introduit de la ferrite en tant que dopant dans la composition émaillée, à raison de 6 parties en poids, les autres composants et les quantités étant inchangées, et on réduit la durée de séchage à 40 secondes.

La ferrite utilisée est une ferrite de composition Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ avec 0,4 < x < 0,6, de structure spinelle.

Après cuisson, la bande émaillée est sèche et la température du verre est de 42°C.

EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on introduit un mélange de noir de carbone à raison de 10 parties en poids d'une dispersion à 50 %, et de

ferrite à raison de 6 parties en poids, les autres composants et les quantités étant inchangées, et on réduit la durée de séchage à 30 secondes.

A la sortie du four, la bande émaillée est sèche. La température du verre est de 39°C.

Le mélange de noir de carbone et de ferrite réduit le risque de porosité de la couche émaillée par rapport à une couche ne contenant que du noir de carbone en tant que dopant micro-ondes.

EXEMPLE 5

On opère comme dans l'exemple 4 sauf qu'on ajoute en outre 2 parties de micro-silice à surface hydrophobe. On observe une amélioration de la durée de vie de la composition d'émail avant son utilisation, la durée de vie passant d'environ 1 heure à plus de 2 heures, ainsi qu'une plus grande facilité d'application.

EXEMPLES 6 ET 7

On opère comme dans l'exemple 4 et 5 sauf qu'on remplace le styrène-butadiène du médium par une dispersion d'un polymère d'un ester de l'acide méthacrylique.

Le séchage obtenu et la couche formée sont tout à fait satisfaisants.

EXEMPLE 8

On utilise la composition de l'exemple 1 qu'on applique par sérigraphie-sur un vitrage automobile, à une température de 20°C environ afin de former une bande émaillée en forme de cadre de 30 µm d'épaisseur. Le vitrage passe dans un dispositif de séchage ou four associant l'action des micro-ondes à l'action d'un soufflage d'air chaud à 70°C. Ce dispositif comprend quatre applicateurs micro-ondes de 2000 watts chacun, ces applicateurs sont disposés à la suite les uns des autres en étant séparés chaque fois de 15 à 20 cm environ. Entre chaque applicateur, on soumet le vitrage à un soufflage d'air chaud. La durée de séchage est de 70 secondes.

Le vitrage est manipulable à la sortie du dispositif la couche d'émail étant sèche et la température du verre étant de l'ordre de 50°C.

EXEMPLE 9

On opère comme dans l'exemple 8 sauf qu'on fait passer le vitrage dans un dispositif de séchage combinant l'action des micro-ondes et le soufflage d'air chaud à 70°C. Ce dispositif est équipé dans cet exemple de quatre applicateurs à cavité guide-d'ondes parallélépipédique, séparés les uns des autres d'environ 20 cm. Un conduit d'amenée d'air chaud par soufflage débouche dans la cavité guide d'ondes, au centre de chaque applicateur, au-dessus du vitrage

qui se déplace dans la cavité. Les deux types de séchage s'effectuent en même temps et séquentiellement, c'est-à-dire par action des micro-ondes et de l'air chaud, puis rien, puis à nouveau action des micro-ondes et de l'air chaud, puis rien, et ainsi de suite, le nombre de séquences étant par exemple de quatre.

La durée totale de séchage est de 40 secondes seulement, la couche d'émail est parfaitement sèche, et son adhésion est très bonne (la couche d'émail accroche bien au verre et elle ne forme pas de croûte). A la sortie du dispositif de séchage, le vitrage est manipulable, la température du verre étant d'environ 50°C.

L'invention s'applique en particulier à la fabrication d'une couche d'émail en forme de bande, bordure, toutes autres formes, et de toutes tailles, telles que celles connues et utilisées dans les vitrages pour véhicule à moteur ou dans les vitrages pour le bâtiment ou encore sur des miroirs.

Un autre avantage de l'invention réside dans la possibilité de fabriquer une couche d'émail plus épaisse et plus homogène que lorsqu'on sèche par IR ou U.V. On peut fabriquer par exemple une couche d'épaisseur supérieure à 25 µm qui correspond généralement à l'épaisseur limite pour une couche séchée par IR ou UV dans des conditions industrielles. Selon l'invention, on peut fabriquer industriellement une couche pouvant avoir une épaisseur d'environ 35 µm sachant toutefois que 30 µm permet déjà d'obtenir, mieux que l'opacité généralement désirée pour une couche d'émail par exemple destinée à protéger un collage contre les UV.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'une couche d'émail sur au moins une partie d'un substrat en verre, en particulier un vitrage, dans lequel on dépose une composition d'émail sur le substrat pour former une couche, on sèche la couche formée, et ultérieurement on effectue la fusion de la couche émaillée, caractérisé en ce qu'au moins une partie du séchage est effectuée par micro-ondes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le séchage par micro-ondes est associé à un séchage choisi parmi les séchages par I.R. et les séchages par soufflage d'air chaud.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le séchage micro-ondes est associé à un séchage par soufflage d'air chaud.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le séchage micro-ondes et le séchage par soufflage d'air chaud sont effectués simultanément.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le séchage par micro-ondes et le séchage par soufflage d'air chaud simultanés sont réalisés par séquences d'action de séchage et de non action. 5
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise une composition d'émail contenant au moins un composant susceptible d'absorber de l'énergie micro-ondes. 10
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la composition d'émail contient un médium aqueux. 15
8. Procédé selon une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la composition d'émail comprend un dopant micro-ondes. 20
9. Composition d'émail utilisée pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - une fritte à raison de 60 à 90 % en poids,
 - un médium aqueux, 25
10. Composition d'émail selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'elle contient en outre au moins un dopant micro-ondes, à raison d'au moins 1 % en poids et de préférence d'au moins 3 % en poids de la composition d'émail. 30
11. Composition d'émail selon la revendication 10, caractérisée en ce que le dopant micro-ondes est choisi parmi les produits suivants : PbS, Fe₃O₄, CuO, NiO, MnO₂, Cr₂O₃, noir de carbone, des ferrites, du sulfure de cuivre, du carbure de silicium, un mélange de ces produits. 35
12. Composition d'émail selon une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que le médium aqueux comprend au moins un polyéthylèneglycol. 40
13. Composition d'émail selon la revendication 12, caractérisée en ce que le médium aqueux comprend un mélange de polyéthylèneglycols et de styrène-butadiène. 45
14. Composition d'émail selon une des revendications 9 à 13, caractérisée en ce qu'elle contient en outre, au moins un additif retardant le séchage de la composition lors de l'application d'émail. 50
15. Composition d'émail selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'additif est une micro-silice à surface hydrophobe. 55
16. Composition d'émail selon une des revendications 9 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend

en outre un agent dispersant.

17. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un applicateur micro-ondes associé à des moyens de soufflage d'air chaud. 5
18. Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un applicateur à cavité guide d'ondes parallélépipédique dans lequel débouche l'orifice de soufflage des moyens de soufflage d'air chaud. 10
19. Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend une succession d'applicateurs à cavité guide d'ondes parallélépipédique. 15
20. Vitrage comprenant au moins une feuille de verre comportant au moins sur une partie de sa surface une couche d'émail obtenue par le procédé selon une des revendications 1 à 8. 20
21. Vitrage comprenant au moins une feuille de verre comportant au moins une couche d'émail homogène d'une épaisseur supérieure à 25 µm. 25



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0160
PAGE1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 458 323 (ANVAR) * le document en entier *	1,6	C03C17/04 C03C8/14
A	DE-A-2 734 147 (UK ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * page 17, ligne 3; revendications 1-7 * * page 35 *	1-21	
A	US-A-4 606 748 (R.D. BLAKE ET AL) * le document en entier *	1,6,8-9, 11,17-19	
A	WORLD PATENTS INDEX Week 7338, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-56197U & JP-B-48 029 774 (LIGNITE CO LTD) * abrégé *	1,8-13	
A	WORLD PATENTS INDEX Week 7907, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-12694B & JP-A-54 001 231 (MITSUBISHI HEAVY IND KK) 8 Janvier 1979 * abrégé *	1,8-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
D,P, A	EP-A-0 446 114 (MICROONDES ENERGIE SYSTEMES) * le document en entier *	1,17-19	C03C G21F B05D C04B H05B
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 12, 23 Septembre 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 67798G, page 288 ; & SU-A-399517 (UKRAIN. SCIENT. RES. INST. GLASS AND FAIENCE IND.) 3.10.1973 * abrégé *	1,6,9-11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 11 MAI 1992	Examineur KUEHNE H. C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 150 (1.12.92) (P.0403)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0160
PAGE2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 174 893 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) * page 5, ligne 3 - ligne 36; revendications 1-9 *	1, 6, 9-11	
A	EP-A-0 074 314 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) * le document en entier *	1, 6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 11 MAI 1992	Examinateur KUEHNE H. C.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM ISO 0182 (P0402)